

## МОДЕЛЬ ПАРОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

УДК 536.46:536.422.1-034

**В. И. Шевцов**

**Институт химической физики в Черноголовке РАН,  
142432 Черноголовка**

*Аналитически решена задача об окислении паров металлов, которое в общем случае происходит параллельно с гетерогенным окислением металла при высоких температурах. Предложены выражения для оценки вклада парофазных процессов в предельных случаях: в начальный момент окисления, когда оксидные пленки очень тонкие либо их еще нет, при выходе процесса окисления на стационарный режим, когда толщина оксидного слоя настолько велика, что газофазные процессы практически полностью происходят в пределах оксидного слоя. Результаты работы могут быть использованы для более точного определения механизма высокотемпературного окисления различных металлов и правильной трактовки результатов измерений.*

Использование различных металлов в условиях высоких температур и в широком диапазоне давлений (например, в качестве горючего в ракетных топливах и прямоточных реактивных двигателях или в качестве реагента в высокотемпературном синтезе новых веществ) потребовало информации о процессах, происходящих при их высокотемпературной коррозии. Особенно остро этот вопрос проявился при расчете условий воспламенения металлов с использованием имеющихся в литературе данных по кинетике окисления.

Естественно, что кинетику окисления металлов в высокотемпературной области изучали при температурах несколько ниже точки самовоспламенения металла. Вполне логичным было использование полученных таким образом кинетических констант для расчета воспламенения с некоторой экстраполяцией их по температуре. Тем не менее даже небольшая экстраполяция кинетических констант окисления (например, для магния всего несколько десятков градусов) не позволила с приемлемой точностью предсказать условия самовоспламенения. В связи с этим возникли довольно правдоподобные, хотя и слабо обоснованные, понятия об особой «предвоспламенительной кинетике окисления» о различиях в кинетике «твердофазного и жидкофазного окисления» [1, 2], о «влиянии на процесс окисления фазовых переходов первого и второго рода» [3] и т. д. Все эти и другие процессы так или иначе влияют на кинетику окисления, но сколько-нибудь приемлемого обоснования их определяющей или хотя бы корректирующей роли в высокотемпературной коррозии до сих пор не имеется.

Для решения этих вопросов экспериментаторы пошли по пути определения «кинетики предвоспламенительного окисления» косвенным методом, а именно, определяли кинетические данные из решения обратной задачи по результатам изучения воспламенения образцов металлов в различных условиях, полагая справедливость применения теории теплового срыва в момент воспламенения [4, 5]. В существующие представления очень трудно вписывалась и процедура мгновенного перехода металла из режима гетерогенного окисления

при воспламенении в режим парофазного горения. Это породило ряд работ по исследованию принципиальной возможности такого перехода и его устойчивости с энергетической точки зрения [6–8].

Кроме того, даже в области относительно низких температур (много ниже точки воспламенения) были обнаружены экспериментальные факты, противоречащие существующим представлениям классического механизма гетерогенного окисления, так или иначе определяемого диффузией реагентов через окисную пленку. Так, начиная с определенной для каждого металла температуры в окисных пленках обнаружены сквозные поры и трещины, не исчезающие при дальнейшем окислении. Очевидно, что с позиций гетерогенного диффузионного окисления в этот момент должен происходить скачок скорости окисления, чего не наблюдается на практике, а наличие сквозных пор и трещин в оксидном слое теория просто игнорирует. Непонятно, например, почему для магния и бериллия скорости испарения металла через поры и трещины количественно совпадают со скоростью его окисления (естественно, в пересчете на металл) и чем объяснить, что снижение давления окислительной среды или снижение содержания окислителя в среде приводит к существенному увеличению скорости окисления. И, наконец, вызывает сомнение случайность совпадения значений энергии активации процесса окисления и теплоты испарения для некоторых металлов.

Все эти и другие особенности процесса высокотемпературного окисления металлов привели исследователей к мысли о необходимости учета процессов испарения металла в окислительную среду.

Авторам работы [9] удалось построить достаточно убедительную феноменологическую модель парофазного окисления применительно к магнию, что позволило им, по крайней мере на качественном уровне, объяснить многие ранее непонятные явления. Количественная оценка вклада парофазных процессов в механизм окисления и воспламенения магния для предельного случая (когда весь оксид, образовавшийся за счет окисления паров металла, остается на поверхности частицы) проведена в работах [3, 10]. Выяснилось, что во многих интересных для практики случаях скорость окисления магния можно описать только парофазными процессами, без участия гетерогенного окисления. В связи с этим необходимость построения количественной теории парофазного окисления стала еще более насущной. Фактически поставлен вопрос о правомочности применения классической модели высокотемпературной коррозии для целой группы металлов.

Цель настоящей работы — построение математической количественной модели парофазных процессов в высокотемпературном окислении металлов. Очевидно, что в некоторых случаях вклад парофазных процессов в механизм окисления может быть весьма ничтожным. Их учет приведет к более четкому пониманию роли этих процессов в каждой конкретной ситуации и поможет при трактовке экспериментальных фактов.

В качестве рабочей гипотезы была выбрана модель парофазного окисления, предложенная в работе [9]. Суть ее состоит в следующем. Начиная с некоторой температуры из-за разности коэффициентов линейного расширения вещества окисной пленки и металла, в пленке появляются сквозные поры и трещины, не исчезающие при дальнейшем окислении. Пары металла диффундируют внутрь пор и вступают в реакцию с окислителем, который поступает сюда из окружающей среды. Образовавшийся внутри пор оксид оседает в основном на их стенках. Часть паров металла, которая не успела прореагировать внутри пор, диффундирует наружу, в окислительную среду, и реагирует там. Оксид, образовавшийся вблизи поверхности образца частично уносится, а часть его оседает на поверхности, уве-

личивая толщину оксидного слоя. Математически это можно представить выражением

$$\frac{dm}{dt} = \gamma \mu_k J_m - \mu_s J_s, \quad (1)$$

где  $dm/dt$  — скорость привеса,  $\gamma$  — стехиометрический коэффициент,  $\mu_k$  и  $\mu_s$  — молекулярные массы кислорода и металла,  $J_m$  и  $J_s$  — потоки кислорода к частице и паров металла от частицы в пространство соответственно.

Отсюда становится очевидным, что при измерении только привеса массы (а именно эта величина — основной параметр при экспериментальном определении кинетики окисления металлов) нет гарантии адекватности результатов измерений представлениям о гетерогенном диффузионном механизме окисления. Утверждения о существовании именно защитного диффузионного механизма окисления требуют более серьезного обоснования для исключения других факторов (например, парофазных процессов), способных повлиять на величину измеряемых параметров.

Таким образом, поставленная задача сводится к определению потока паров металла в поры и потока паров оксида в пространство. Для практики наибольший интерес представляет решение этой задачи для образца конечного размера, например частицы металла в окислительной среде. Математическое описание этой модели представляет собой сопряженную задачу, состоящую из двух частей. Первая (внутренняя) учитывает массоперенос и окисление паров металла внутри пор. Оксид, образовавшийся внутри пор, оседает на их стенки. Вторая (внешняя) описывает массоперенос паров металла и оксидов в среде близ поверхности образца. Постановка задачи квазистационарная.

Итак, частица металла радиусом  $r_0$ , с начальной окисной пленкой толщиной  $l$  и характерным поперечным размером пор  $\delta$  находится в окислительной среде. Константа процесса газофазной реакции окисления металла  $k$ , температура, давление и концентрация окислителя в среде известны.

Процесс переноса паров металла в окислительной среде внутри пор без учета диффузии поперек пор описывается уравнением

$$c'' - a_1^2 c = 0 \quad (2)$$

с условиями на границе пор оксида и металла и на внешней поверхности оксидной пленки:  $x = r_0, c' = B(c_m - c_0), c = c_0, x = r \equiv r_0 + l, c = c_r$ , где  $a_1^2 = kc_k/D_1$ ,  $B = \alpha V/4D_1$ ,  $D_1 = (1/3)V\delta$  — коэффициент диффузии молекул паров металла в порах;  $c_m$  — концентрация насыщенных паров металла;  $c_k$  — концентрация окислителя;  $\alpha$  — коэффициент испарения металла;  $V$  — тепловая скорость паров металла.

По физическому смыслу  $1/a$  — глубина проникновения химической реакции. Величину  $B$  наиболее удобно понимать как параметр изокинетичности процесса испарения, так как он, по существу, характеризует отношение потоков паров металла, излучаемых поверхностью и отводимых в среду за счет диффузии. При  $B > 1$  диффузия не справляется с отводом и скорость испарения в основном определяется диффузией, т. е. получаем диффузионный режим испарения. Если же  $B \ll 1$ , скорость испарения стремится к своей предельной величине — скорости испарения в вакуум. Более детально эти режимы проанализированы в работе [10].

Следует отметить, что в рассматриваемой области температур давление паров металла много меньше давления окислителя в среде, т. е. ниже точки кипения, что позволяет считать концентрацию окислителя постоянной и известной величиной.

Общее решение уравнения (2) имеет вид

$$c = K_1 \exp(-a_1 x) + K_2 \exp(a_1 x). \quad (3)$$

Подставляя поочередно в (3) граничные условия, получим систему уравнений для определения констант интегрирования и концентрации паров металла у поверхности внутри пор и трещин

$$\begin{aligned} K_1 \exp(-a_1 r_0) - K_2 \exp(a_1 r_0) &= B(c_m - c_0)/a_1, \\ K_1 \exp(-a_1 r_0) + K_2 \exp(a_1 r_0) &= c_0, \quad K_1 \exp(-a_1 r) + K_2 \exp(a_1 r) = c_r, \end{aligned} \quad (4)$$

разрешая которую, получим

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{1}{2} \exp(a_1 r_0) [c_0 + B a_1^{-1} (c_m - c_0)], \quad K_2 = \frac{1}{2} \exp(-a_1 r_0) [c_0 - B a_1^{-1} (c_m - c_0)], \\ c_0 &= \frac{a_1 c_r + B c_m \operatorname{sh}(a_1 l)}{a_1 \operatorname{ch}(a_1 l) + B \operatorname{sh}(a_1 l)}. \end{aligned} \quad (5)$$

Скорость испарения металла внутрь одной поры определим как разность потоков паров металла от его поверхности внутрь поры и из поры к поверхности:  $J_1 = (\pi/16) \delta^2 \alpha V (c_m - c_0)$ . После подстановки в эту формулу выражения (5) для концентрации паров металла у поверхности получим

$$J_1 = \frac{\pi}{16} \delta^2 \alpha V a_1 \frac{c_m \operatorname{ch}(a_1 l) - c_r}{a_1 \operatorname{ch}(a_1 l) + B \operatorname{sh}(a_1 l)}.$$

Суммарно внутри всех пор испаряется соответственно

$$J_0 = 4\pi r^2 D_1 B \Pi a_1 \frac{c_m \operatorname{ch}(a_1 l) - c_r}{a_1 \operatorname{ch}(a_1 l) + B \operatorname{sh}(a_1 l)},$$

где величина  $\Pi$  — отношение общей площади пор к площади образца,  $\Pi = N \delta^2 / 16 r_0^2$ .

Поток паров металла из всех пор в среду из аналогичных соображений можно записать в виде  $J_r = (1/4) \pi \delta^2 N D_1 c'_j$ , а значение градиента концентрации паров металла на внешней границе пор получим после дифференцирования (3) и подстановки в него из (4) выражений для констант интегрирования:

$$c'_j = a_1 \frac{c_r [a_1 \operatorname{sh}(a_1 l) + B \operatorname{ch}(a_1 l)] - B c_m}{a_1 \operatorname{ch}(a_1 l) + B \operatorname{sh}(a_1 l)}.$$

Подставляя это выражение в предыдущее, окончательно для потока паров металла в среду получим

$$J_r = \frac{1}{4} \pi \delta^2 N D_1 a_1 \frac{c_r [a_1 \operatorname{sh}(a_1 l) + B \operatorname{ch}(a_1 l)] - B c_m}{a_1 \operatorname{ch}(a_1 l) + B \operatorname{sh}(a_1 l)}.$$

Распространение паров металла и окисла в окислительной среде вокруг частицы можно описать системой уравнений

$$c'' + \frac{2}{x} c' = a^2 c, \quad (6)$$

$$c''_s + \frac{2}{x} c'_s = -a_s^2 c, \quad (7)$$

где  $a^2 = kc_k/D$ ;  $a_s^2 = kc_k/D_s$ ;  $D$  и  $D_s$  — соответственно коэффициенты диффузии паров металла и окислов в среде;  $x$  — текущая координата, отсчитываемая от центра частицы.

Граничные условия имеют вид

$$x = r, \quad c = c_r, \quad c_s = 0, \quad x = \infty, \quad c = 0, \quad c_s = 0. \quad (8)$$

Решение уравнения (6) с учетом (8) имеет вид

$$c = c_r \frac{r}{x} \exp(-a(x-r)). \quad (9)$$

Подставив (9) в уравнение (7) и решив его, получим выражение, описывающее распределение концентрации паров окислов в пространстве около частицы:

$$c_s = \frac{a_s^2 r}{a^2 x} [1 - \exp(-a(x-r))] c_r. \quad (10)$$

Полный поток паров окислов металла от поверхности частицы в среду можно представить как предел диффузионного потока оксида на бесконечности:

$$J_s = \lim_{x \rightarrow \infty} (-4\pi D x^2 c'_s). \quad (11)$$

Выражение для градиента оксида концентрации получим, продифференцировав (10):

$$c'_s = \frac{a_s^2 r}{a^2 x^2} [(ax+1) \exp(-a(x-r)) - 1] c_r.$$

Подставив (10) в (11) и сделав предельный переход, после несложных преобразований окончательно получим  $J_s = 4\pi r D c_r$ .

Таким образом, мы определили все потоки веществ, необходимые для составления баланса масс при парофазном окислении образца, но неизвестной осталась величина концентрации паров металла на внешней границе окисной пленки, которая входит во все выражения для потоков. Ее можно определить из условий сопряжения потоков паров металла на внешней границе пор и трещин. Очевидно, что эти потоки должны быть одинаковыми независимо от того, определены они из решения внешней или внутренней задачи, т. е. должно выполняться равенство

$$\frac{\pi}{4} \delta^2 N D_1 c'_{r-} = 4\pi r^2 D c'_{r+}.$$

Подставим в это равенство выражения для градиентов концентрации паров металла, определенные из решений внешней и внутренней задач и, учитывая (11), разрешим его относительно величины концентрации паров на внешней границе окисной пленки:

$$c_r = \frac{\text{Pr} D_1 a_1 B c_m}{\text{Pr} D_1 a_1 [a_1 \text{sh}(a_1 l) + B \text{ch}(a_1 l)] + D(1+ar) [a_1 \text{ch}(a_1 l) + B \text{sh}(a_1 l)]}.$$

Выражение для скорости изменения массы частицы получим после подстановки величин потоков в уравнение (1):

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi r^2 \text{Pr} B D_1 a_1 \gamma \mu_k c_m}{a_1 \text{ch}(a_1 l) + B \text{sh}(a_1 l)} [\text{ch}(a_1 l) - Z], \quad (12)$$

где

$$Z = \frac{\text{Pr} B D_1 a_1 r + \frac{\mu_s}{\gamma \mu_k} D [a_1 \text{sh}(a_1 l) + B \text{ch}(a_1 l)]}{\text{Pr} D_1 a_1 r [a_1 \text{sh}(a_1 l) + B \text{ch}(a_1 l)] + D(1+ar) [a_1 \text{ch}(a_1 l) + B \text{sh}(a_1 l)]}.$$

Внешняя громоздкость получившегося решения на самом деле не представляет больших трудностей для его употребления на практике при наличии вычислительных машин. Более того, во многих реальных и практически интересных случаях эти формулы существенно упрощаются.

Так, для задач о воспламенении металлов важен только начальный период окисления, когда толщина оксидной пленки, а следовательно, и глубина пор  $l$  практически равны нулю.

В этом случае формула (12) упрощается и имеет вид

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi r^2 \Pi B D c_m}{1 + ar + \Pi B r} \left[ \gamma \mu_k (1 + ar) - \mu_s \frac{B}{a_1} \right]. \quad (13)$$

Для коррозионной стойкости интересен предел при длительном окислении, когда длина пор довольно велика и практически вся реакция окисления паров происходит в пределах пор и трещин. Фактически — это условие выхода на стационарный режим окисления. В этом случае выражение (12) имеет вид

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi r^2 \Pi B D_1 a_1 \gamma \mu_k c_m}{a_1 + B}. \quad (14)$$

Из внешнего вида формулы (13) уже можно утверждать, что при начальном этапе окисления доля парофазных процессов в общем привесе образца может быть положительной и отрицательной величиной в зависимости от условий эксперимента, свойств металла и его оксидной пленки. Следовательно, в зависимости от условий при одной и той же температуре можно получить целый спектр скоростей окисления. По мере окисления толщина оксидного слоя, а вместе с ним и глубина пор будут возрастать, и в пределе скорость окисления выйдет на стационарный режим, который описывается формулой (14).

Температурная зависимость скорости привеса за счет парофазных реакций, как это видно из (13), (14), определяется в основном зависимостью давления паров металла от температуры. Следовательно, можно ожидать, что в некоторых случаях окисления, а именно когда оно обусловлено в основном парофазными процессами, энергия активации будет совпадать с теплотой испарения металла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ежовский Г. К., Озеров Е. С. Воспламенение порошкообразного магния // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 6. С. 845–852.
2. Блошенко В. Н., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. К вопросу об определении кинетических параметров высокотемпературного окисления магния // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12, № 5. С. 682–688.
3. Шевцов В. И., Фурсов В. П. и др. // Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных и гетерогенных систем. Черноголовка, 1980.
4. Cassel H. M., Liebman I. The cooperative mechanism in the ignition of dust dispersions // Combust. Flame. 1959. V. 3, N 4. P. 467–472.

5. **Ежовский Г. К., Мочалова А. С., Озеров Е. С., Юринов А. А.** Воспламенение и горение частицы магния // Горение и взрыв: Материалы III Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. М.: Наука, 1972.
6. **Гуревич М. А., Сотниченко Б. И.** О переходе горения с поверхности металлической частицы в паровую фазу // Тр. Ленингр. политехн. ин-та им. М. И. Калинина. 1967. № 280. С. 91–97.
7. **Гуревич М. А., Степанов А. М.** Воспламенение металлической частицы // Физика горения и взрыва. 1968. Т. 4, № 3. С. 334–342.
8. **Клячко Л. А.** Горение частицы легкокипящего металла // I Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву: Тез. докл. М.: Наука, 1968.
9. **Зеленский В. Ф., Петельгузов И. А., Широченков С. Д.** // Высокотемпературная коррозия и методы защиты от нее. М: Наука, 1973.
10. **Фурсов В. П., Шевцов В. И., Гусаченко Е. И., Стесик Л. Н.** Роль процесса испарения легколетучих металлов в механизме их высокотемпературного окисления и воспламенения // Физика горения и взрыва. 1980. Т. 16, № 3. С. 3–12.

*Поступила в редакцию 7/II 1995 г.,  
в окончательном варианте — 9/X 1995 г.*

---